

DOI: 10.17516/1998-2836-0201

УДК 541.122:538.214

Impedance Spectroscopy of Nickel-Containing Solid Solutions of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Nikolay A. Sekushin^a,

Maria M. Ignatova^b and Nadezhda A. Zhuk^{*b}

^a*Institute of Chemistry of the Komi Science Center UB RAS
Syktyvkar, Russian Federation*

^b*Syktyvkar State University
Syktyvkar, Russian Federation*

Received 10.10.2020, received in revised form 05.11.2020, accepted 03.12.2020

Abstract. Samples of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ were obtained by solid phase synthesis method. X-ray diagrams of all preparations show trace amounts of the impurity phase of copper oxide(II), at $x \geq 0.04$ the impurity CaTiO_3 reflexes are shown. Admixtures of nickel-containing phases in samples in all investigated concentration interval by X-ray analysis and electronic scanning microscopy are not fixed. It is established that the polarization processes in the samples are carried out at different speeds by two mechanisms. As a result of modeling using two equivalent schemes, it was found that the homogeneity of samples with growth x decreases, in the sample $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$) polarization proceeds three times faster than in $x = 0.06$. The sample $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.88}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_{12-\delta}$ conducts direct electric current better and polarizes faster in a variable electric field than $x = 0.06$. The activation energy of the samples is practically the same: 0.491 ($x = 0.03$) and 0.499 eV ($x = 0.06$). After 350 °C the homogeneity of the material deteriorates, which indicates a possible disorder of the structure or a break in the chemical bonds.

Keywords: electrical properties, dielectric permittivity, dielectric loss tangent, calcium-copper titanate, nickel.

Citation: Sekushin N.A., Ignatova M.M., Zhuk N.A. Impedance spectroscopy of nickel-containing solid solutions of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2020, 13(4), 499–510. DOI: 10.17516/1998-2836-0201

© Siberian Federal University. All rights reserved

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License (CC BY-NC 4.0).

* Corresponding author E-mail address: nzhuck@mail.ru

Импеданс-спектроскопия никельсодержащих твердых растворов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Н.А. Секушин^а, М.М. Игнатова^б, Н.А. Жук^б

^аИнститут химии Коми НЦ УрО РАН

Российская Федерация, Сыктывкар

^бСыктывкарский государственный университет

Российская Федерация, Сыктывкар

Аннотация. Твердофазным методом синтеза получены образцы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$. На рентгенограммах всех препаратов фиксируются следовые количества примесной фазы оксида меди (II), при $x \geq 0.04$ проявляются рефлексы примеси CaTiO_3 . Примеси никельсодержащих фаз в образцах во всем исследованном концентрационном интервале методами РФА и электронной сканирующей микроскопии не зафиксировано. Установлено, что поляризационные процессы в образцах протекают с разной скоростью по двум механизмам. В результате моделирования с использованием двух эквивалентных схем было установлено, что однородность образцов с ростом x уменьшается, у образца $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$) поляризация протекает в три раза быстрее, чем у $x = 0.06$. Образец $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.88}\text{Ni}_{0.12}\text{O}_{12-\delta}$ лучше проводит постоянный электрический ток и быстрее поляризуется в переменном электрическом поле, чем $x = 0.06$. Энергия активации образцов практически совпадает: 0.491 ($x = 0.03$) и 0.499 эВ ($x = 0.06$). После 350 °С наблюдается ухудшение однородности материала, что указывает на возможное разупорядочение структуры или разрыв химических связей.

Ключевые слова: электрические свойства, диэлектрическая проницаемость, тангенс диэлектрических потерь, титанат кальция-меди, никель.

Цитирование: Секушин, Н.А. Импеданс-спектроскопия никельсодержащих твердых растворов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ / Н.А. Секушин, М.М. Игнатова, Н.А. Жук // Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2020. 13(4). С. 499–510. DOI: 10.17516/1998-2836-0201

Введение

Титанат кальция-меди (ССТО) благодаря уникальным электрофизическим свойствам, а именно большим значениям диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 10^4 - 10^5$) в широких частотном ($10^2 - 10^6$ Гц) и температурном интервалах (100–600 К), может быть использован при изготовлении многослойных конденсаторов и микроволновых устройств. Титанат кальция-меди имеет структуру двойного перовскита (пр. группа $Im-3$) [1]. Первые сведения о титанате кальция-меди получены из работы А. Deschanvres, а уникальные свойства соединения установлены М.А. Subramanian [2, 3]. Практическое применение титаната кальция-меди ограничивают высокие значения диэлектрических потерь [4]. Основные усилия ученых направлены на снижение диэлектрических потерь при сохранении высоких значений

диэлектрической проницаемости. Оптимизацию электрофизических характеристик ССТО проводят путем модификации состава [5-16]. Наилучшие диэлектрические свойства демонстрирует титанат кальция-меди, допированный атомами никеля [6, 7, 9, 12, 17-22]. Замещение атомов меди атомами никеля приводит к росту диэлектрической проницаемости титаната кальция-меди и в некоторых случаях к уменьшению тангенса диэлектрических потерь [18, 21, 22]. Как сообщил J. Wang [21], лучшие электрофизические характеристики проявляет керамика ССТО, в которой 20 мол. % атомов меди замещены на никель. Такая керамика проявляет диэлектрическую проницаемость $1.51 \cdot 10^5$ и тангенс диэлектрических потерь 0.051 при комнатной температуре и частоте 1 кГц [6]. Сопоставление диэлектрических свойств $\text{CaCu}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ и $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{12}$ показало, что более высокими значениями диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь характеризуется состав $\text{CaCu}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. Допирование атомами никеля ($\text{CaCu}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$) увеличивает диэлектрическую проницаемость ССТО с 2000 до 3000 (1 кГц) и тангенс диэлектрических потерь от 0.20 до 0.25. С.-Н. Zhang с соавторами синтезировал золь-гель способом $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, для которого диэлектрическая проницаемость равна 4000 и $\tan \delta \sim 0.4$ при комнатной температуре и 1 кГц [19]. В работе L. Sun [18] показано, что значение ϵ для $\text{CaCu}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ варьируется между 7.1×10^4 и 9.6×10^4 в диапазоне частот от 20 Гц до 100 кГц. Низкие диэлектрические потери ~ 0.025 и $\epsilon \sim 4.2 \cdot 10^4$ (1 кГц) наблюдались для керамики $\text{CaCu}_{2.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, спеченной при 1060 °С в течение 8 ч. Результаты исследований показывают, что диэлектрические свойства титаната кальция-меди, допированного никелем, зависят от пробоподготовки, метода и условий синтеза препаратов. В ходе исследований установлено, что атомы никеля преимущественно замещают катионные позиции меди в пределах $x \leq 0.3$ для состава $\text{CaCu}_{3-x}\text{Ni}_x\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ [12, 18, 19, 22]. Керамические материалы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12-x}\text{NiO}$ проявляют повышенную плотность и ускоренный рост зерна [9, 18].

В этой статье мы докладываем о результатах исследований электрических свойств $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ методом импеданс-спектроскопии в температурном диапазоне 25-400 °С. В результате моделирования импеданс-спектров предложена эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая электрические свойства образцов.

Экспериментальная часть

Твердые растворы синтезированы по стандартной керамической технологии с использованием CaCO_3 и Ni(II), Ti(IV), Cu(II) квалификации “ос.ч.” при температуре 650, 850, 950 и 1050 °С в течение 50 ч. Фазовый анализ и микроструктура образцов исследована методами рентгенофазового анализа (ДРОН-4-13, CuK_α) и электронной сканирующей микроскопии (Tescan VEGA 3LMN, INCA Energy 450). Параметры элементарной ячейки рассчитаны с использованием пакета программ CSD [23]. Измерение электрических свойств, емкости и тангенса диэлектрических потерь, $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$ и 0.06) проведено с помощью импедансметров E7-28 и Z-1000P (Elins, г. Черноголовка Московской обл.). Частотные зависимости измеряли в диапазоне от 100 Гц до 1 МГц. Для изучения электрофизических свойств на торцы образцов в форме дисков (диаметр образцов варьировался в интервале 13.42-13.46 мм, толщина-1.85 – 3.15 мм) наносили токопроводящий слой путем вжигания серебряной пасты при температуре 650 °С в течение 1 ч.

Результаты и обсуждение

Фазовый состав и микроструктура образцов

Методом рентгенофазового анализа (РФА) и электронной сканирующей микроскопии исследованы образцы состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($0.005 \leq x \leq 0.06$). На основании РФА установлено (рис. 1), что образцы кристаллизуются в кубической структуре $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$, описываемой пространственной группой $Im-3$ [24]. На рентгенограммах препаратов фиксируются следовые количества примесной фазы оксида меди (II) [24–27]. Примеси никельсодержащих фаз в образцах во всем исследованном концентрационном интервале методами РФА и электронной сканирующей микроскопии не зафиксировано. На рентгенограммах образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x \geq 0.04$ фиксируются рефлексy примеси CaTiO_3 , что свидетельствует об ограниченной растворимости оксида никеля(II) в ССТО.

Параметр элементарной ячейки $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ составляет 0.73881 nm. Параметр ячейки образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ увеличивается от 0.73921 ($x = 0.01$) до 0.73941 ($x = 0.06$), что не противоречит литературным источникам [28, 29].

Методом электронной сканирующей микроскопии исследована микроструктура образцов замещенного титаната кальция-меди. На микрофотографиях образцов можно видеть оксид меди (II) в межзеренном пространстве (светлые участки) [24, 26]. Образцы представляют собой компакты, состоящие из сросшихся оплавленных зерен, размер которых варьируется от 2 до 8 μm (рис. 2). В спектрах ЭДС образцов наблюдается зависимость интенсивности полосы поглощения от содержания атомов никеля в образцах, что свидетельствует о растворении никеля в титанате кальция-меди.

Электрические свойства

Электрические характеристики образцов никельсодержащих твердых растворов ССТО исследованы методом импеданс-спектроскопии в температурном интервале 25–400 °С.

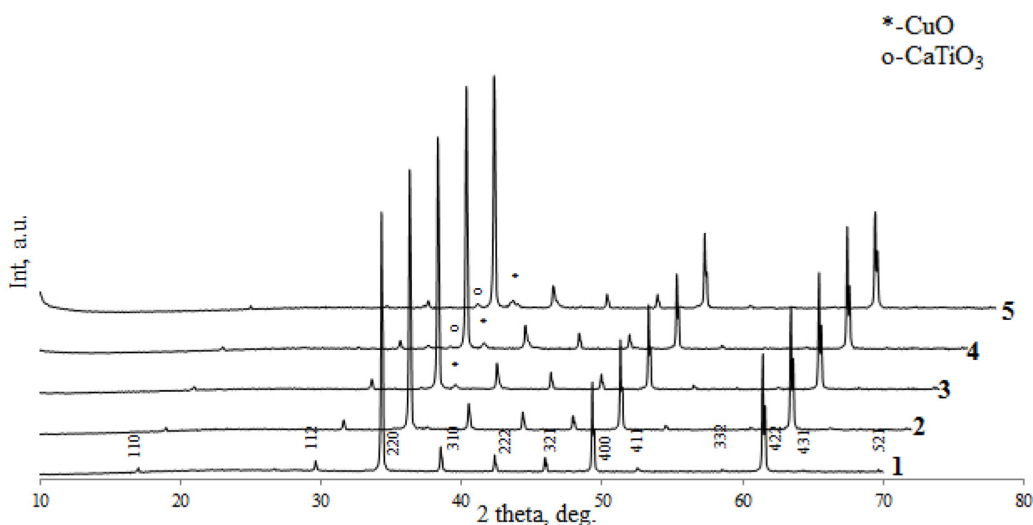


Рис. 1. Рентгенограммы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.03(4), 0.06(5)$

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.03(4), 0.06(5)$

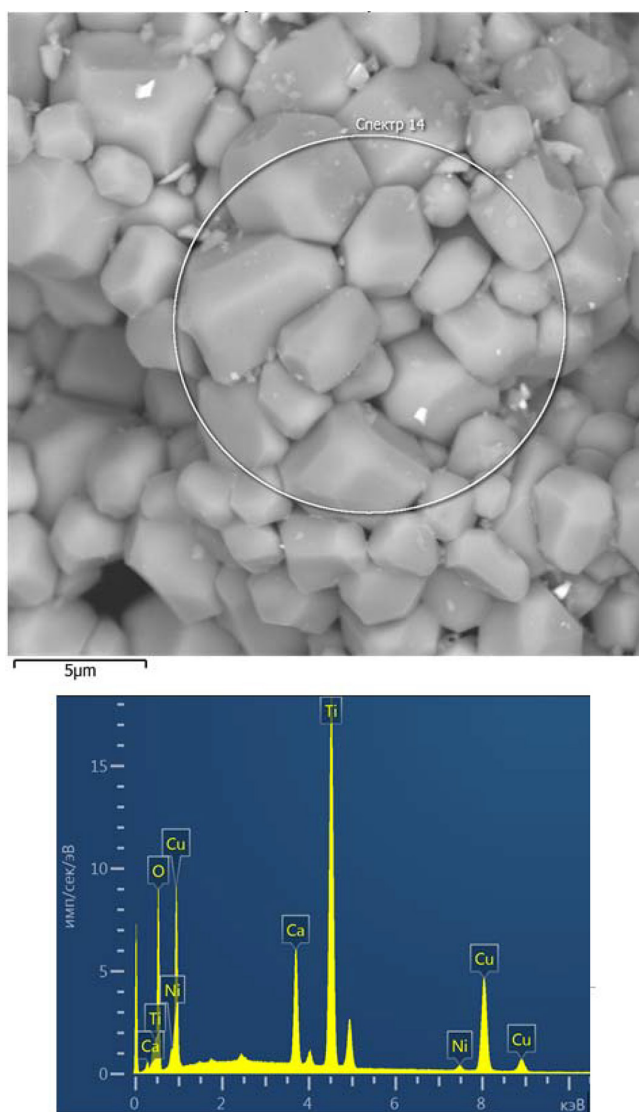


Рис. 2. Рис. 2. Микрофотография и ЭДС-спектр $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$)

Fig. 2. Microphotography and EDS spectrum of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$)

Фазочастотные характеристики образцов (рис. 3b) показывают, что поляризационные процессы в обоих случаях, возможно, идут по двум механизмам, имеющим разные скорости поляризации (рис. 4). В этом случае для моделирования можно использовать следующую формальную эквивалентную схему (ЭС) (рис. 5, табл. 1).

Поляризационные токи в ЭС (рис. 5a) моделируют цепи $R_2 \cdot \text{CPE}_1$ и $R_3 \cdot \text{CPE}_2$. Анализ импедансов этих двухполюсников показал, что максимумы мнимых частей в обоих случаях имеют частоты около 1 кГц. По-видимому, рассматриваемые цепи моделируют в совокупности один и тот же достаточно сложный поляризационный процесс. Поэтому мы решили использовать менее точную эквивалентную схему, изображенную на рис. 5b. В этом случае легче определить отличия электрических характеристик двух исследованных образцов. В результате моделиро-

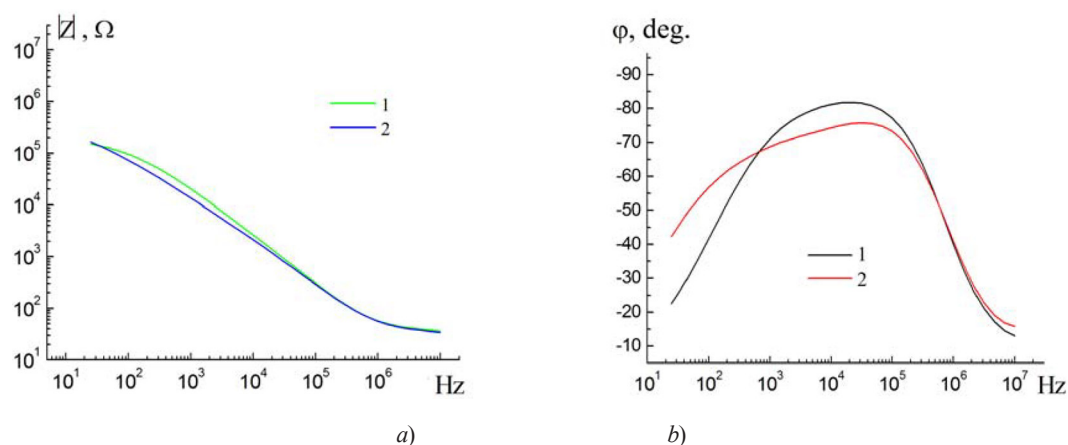


Рис. 3. Диаграммы Боде, измеренные при температуре 25 °С, для образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (1) и 0.06 (2)

Fig. 3. Bode diagrams measured at 25 °C of the samples $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (1) and 0.06 (2)

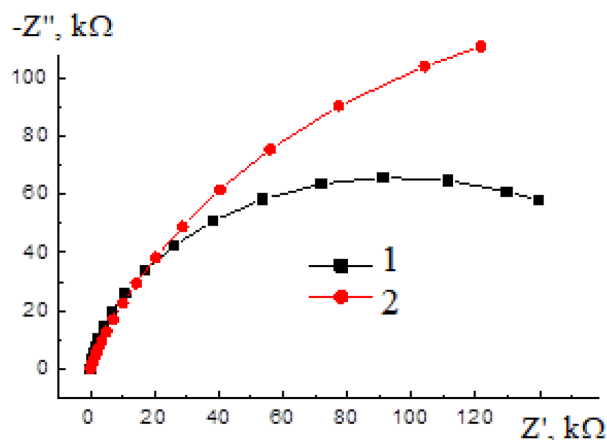


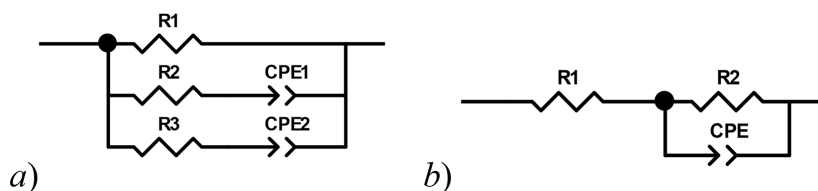
Рис. 4. Годографы импеданса образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (1) и 0.06 (2), измеренные при 25 °С

Fig. 4. Impedance hodographs of the samples $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (1) and 0.06 (2), measured at 25 °C

вания с помощью двух ЭС было установлено, что у образца $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$) поляризация протекает в три раза быстрее, чем у $x = 0.06$. Образец, для которого $x = 0.03$, более однородный ($P = 0.903$), чем $x = 0.06$, у которого $P = 0.831$. Об этом говорит близость параметра P к единице. Сквозная проводимость у $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$) в 1.6 раза выше, чем у образца с $x = 0.06$.

Результаты исследования электрических свойств образцов в температурном интервале 100–400 °С отражены на рис. 6–8.

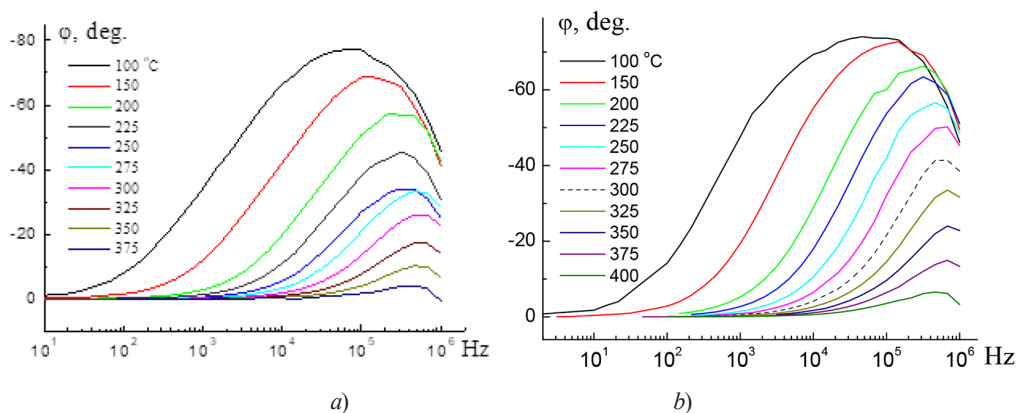
Годографы на рис. 8 имеют форму дуги окружности, центр которой смещен в нижнюю полуплоскость. В этом случае для моделирования импеданса можно использовать эквивалентную схему, изображенную на рис. 5b. С помощью программы ZView (опция Fit) можно определить параметры ЭС. Вместе с тем в программе ZView имеется быстрый способ опре-

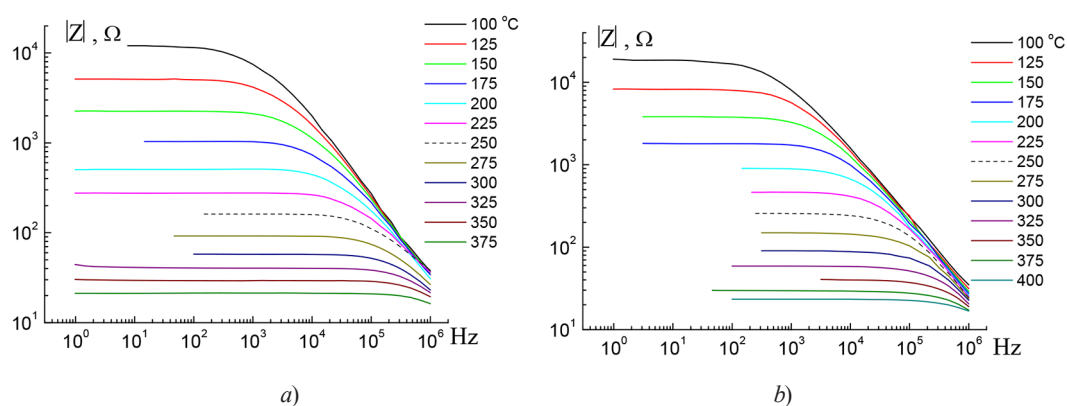
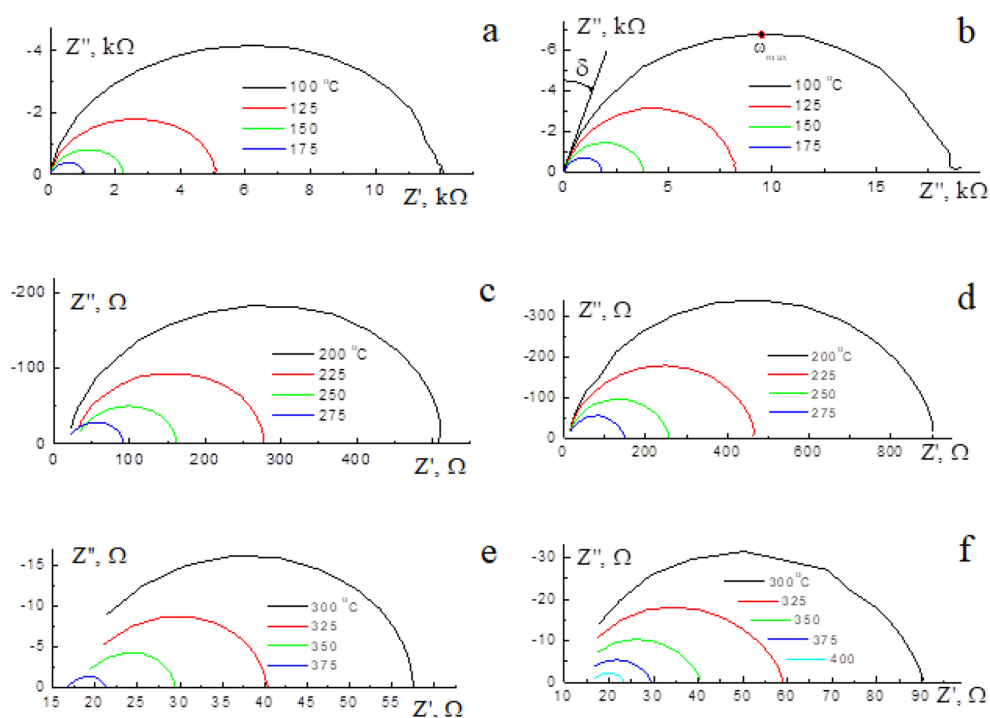
Рис. 5. Формальные эквивалентные схемы образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ Fig. 5. Formal equivalent schemes of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ Таблица 1. Параметры эквивалентной схемы при моделировании импеданса $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ Table 1. Parameters of the equivalent scheme in modeling of the impedance of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$

x	R_1 , Ом	R_2 , Ом	T_{CPE1}	P_1	R_3	T_{CPE2}	P_2
0.03	1.84e5	48	5.42e-9	0.984	50	5.70e-8	0.672
0.06	3.07e5	48	8.64e-9	0.947	47	1.36e-7	0.649

деления параметров образца без использования эквивалентной схемы. Если годограф имеет форму окружности, то с помощью опции «Fit Circle» можно определить около 10 параметров такого годографа, в том числе R_1 и R_2 (рис. 5b), а также две интегральные характеристики среды: ω_{max} и δ , которые обозначены на рис. 8b. ω_{max} – это частота максимума мнимой части импеданса. Чем выше эта частота, тем меньше времени требуется на поляризацию среды. Следовательно, ω_{max} является показателем скорости поляризации. Из данных рис. 9 следует, что образец $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ ($x = 0.03$) обладает скоростью поляризации в 2–4 раза большей, чем $x = 0.06$.

Угол δ – это угол между вертикальной линией и касательной к годографу, проведенной через точку $\omega \rightarrow \infty$ (рис. 7b). Физический смысл угла δ вытекает из анализа геометрического строения годографа двухполюсника « R_2 -CPE» [30, 31]. Эта кривая имеет форму идеальной полуокружности, проходящей через начало координат комплексной плоскости импеданса и

Рис. 6. Фазочастотные характеристики $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (a) и 0.06 (b)Fig. 6. Phase frequency characteristics of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (a) and 0.06 (b)

Рис. 7. Зависимости модуля импеданса образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (a) и 0.06 (b)Fig. 7. The impedance modulus dependencies of the samples $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (a) and 0.06 (b)Рис. 8. Нодографы $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (a, c, e) и 0.06 (b, d, f)Fig. 8. Hodographs of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (a, c, e) and 0.06 (b, d, f)

повернутой по часовой стрелке на угол δ . На основе теории, изложенной в монографии [31], несложно получить связь между углом δ и параметром P , входящим в формулу для импеданса CPE:

$$P = 1 - \frac{\delta}{90},$$

где угол δ необходимо выразить в градусах.

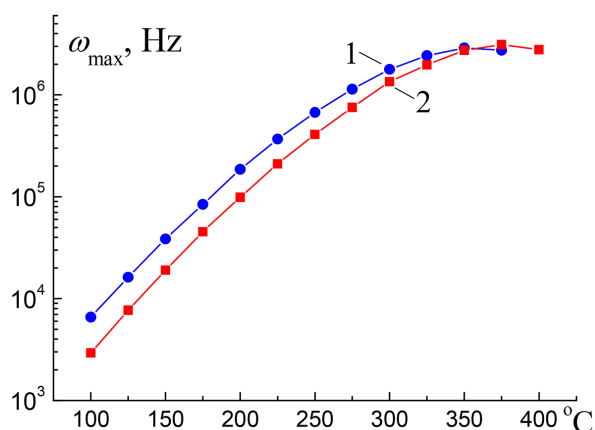


Рис. 9. Температурные зависимости частоты максимума на мнимой импеданс-частотной характеристике $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (1) и 0.06 (2)

Fig. 9. Temperature dependencies of the maximum frequency on the imaginary impedance frequency response of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (1) and 0.06 (2)

С другой стороны, известно, что чем сильнее P отличается от 1, тем среда менее однородна. Таким образом, угол δ является характеристики поляризационной неоднородности материала. Если $\delta = 0^\circ$, то материал следует считать однородным. СРЕ в этом случае превращается в идеальный конденсатор, имеющий $\tan \delta = 0$. Таким образом, чем δ больше, тем больше поляризационная неоднородность материала.

Исследование показало, что угол δ имеет разную зависимость от температуры у исследованных образцов (рис. 10а). При повышении температуры до 250°C поляризационная однородность у образцов улучшается. Однако после 350°C наблюдается ухудшение однородности, что указывает на возможное разупорядочение структуры или разрыв химических связей.

Резистор R_1 задает смещение дугообразного годографа в горизонтальном направлении. Его величину можно непосредственно определить по данным рис. 10b ($R_1 \approx 15 \text{ Ом}$). Сумма резисторов $R_1 + R_2$ моделирует сквозную проводимость образца. Поскольку величина $R_1 + R_2$ зависит от геометрических размеров дискообразного образца, то во всех случаях необходимо рассчитывать удельную проводимость σ , которая является важной характеристикой среды. На рис. 10b приведены температурные зависимости в аррениусовом масштабе проводимости обоих типов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ и 0.06 . Энергия активации образцов практически совпадает $E_a = 0.491 \pm 0.005 \text{ эВ}$ ($x = 0.03$) и $0.499 \pm 0.005 \text{ эВ}$ ($x = 0.06$), что говорит о схожем механизме проводимости.

Заключение

Твердофазным методом синтезированы образцы состава $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$. На рентгенограммах препаратов фиксируются следовые количества примесной фазы оксида меди (II) и, при $x \geq 0.04$, титаната кальция. Методом импеданс-спектроскопии исследованы электрические свойства образцов. В результате моделирования импеданс-спектров предложена эквивалентная схема, удовлетворительно описывающая электрические свойства образцов.

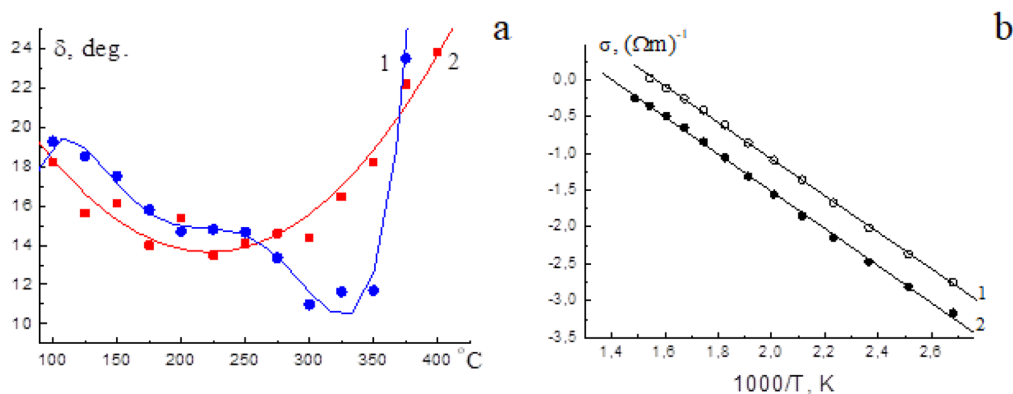


Рис. 10. Температурные зависимости угла δ образцов $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (1) и 0.06 (2) (а); температурные зависимости сквозной проводимости $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ при $x = 0.03$ (1) и 0.06 (2) (б)

Fig. 10. Temperature dependencies of the angle δ of the samples $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (1) and 0.06 (2) (a); temperature dependencies of through-conductivity of the $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-4x}\text{Ni}_{4x}\text{O}_{12-\delta}$ at $x = 0.03$ (1) and 0.06 (2) (b)

Список литературы / References

1. Deschanvres A., Raveau B., Tollemer F. Replacement de Metal Bivalent par le Cuivre Dans les Titanates de Type Perovskite. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1967. Vol. 11, P. 4077-4078.
2. Subramanian M.A., Li D., Duan N., Reisner B.A., Sleight A.W. High dielectric constant in $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$ phases. *J. Sol. St. Chem.* 2000. Vol. 151, P. 323-325.
3. Li J., Sleight A.W., Subramanian M.A. Evidence for internal resistive barriers in a crystal of the giant dielectric constant material: $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Sol. St. Commun.* 2005. Vol. 135, P. 260–263.
4. Ahmadipour M., Ain M.F., Ahmad Z.A. A Short Review on Copper Calcium Titanate (CCTO) Electroceramic: Synthesis, Dielectric Properties, Film Deposition, and Sensing Application. *Nano-Micro Letters.* 2016. Vol. 8, P. 291–311.
5. Amaral F., Clemente E., Valente M.A., Costa L.C., Costa F.M. Effects of Mn doping on the electrical and dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ fibres. *Ceram. Intern.* 2014. Vol. 40, P. 16503–16511.
6. Rai A.K., Mandal K.D., Kumar D., Parkash O. Characterization of nickel doped CCTO: $\text{CaCu}_{2.9}\text{Ni}_{0.1}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ and $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{3.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{12}$ synthesized by semi-wet route. *J. Alloys Comp.* 2010. Vol. 491, P. 507–512.
7. Li T., Chen J., Liu D., Zhang Z., Chen Z., Li Z., Cao X., Wang B. Effect of NiO-doping on the microstructure and the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Ceram. Intern.* 2014. Vol. 40, P. 9061–9067.
8. Lin Y.-H., Deng W., Xu W., Liu Y., Chen D., Zhang X., Nan C.-W. Abnormal dielectric behaviors in Mn-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics and their response mechanism. *Mater. Sci. Eng. B* 2012. Vol. 177, P. 1773–1776.
9. Gaâbel F., Khelifi M., Hamdaoui N., Taibi K., Dhahri J. Conduction mechanisms study in $\text{CaCu}_{2.8}\text{Ni}_{0.2}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics sintered at different temperatures. *J. Alloy. Compd.* 2020. Vol. 828, P. 154373.
10. Zheng Q., Fan H., Long C. Microstructures and electrical responses of pure and chromium-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Alloy. Compd.* 2012. Vol. 511, P. 90–94.
11. Singh L., Rai U.S., Mandal K.D. Dielectric, modulus and impedance spectroscopic studies of nanostructured $\text{CaCu}_{2.70}\text{Mg}_{0.30}\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic synthesized by modified sol–gel route. *J. Alloy. Compd.* 2013. Vol. 555, P. 176–183.

12. Moriyama T., Kan A., Ogawa H. Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Ca}(\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x)\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ($\text{M} = \text{Fe}$ and Ni) ceramics. *Mater. Sci. Eng. B*. 2013. Vol. 178, P. 875–880.
13. Kwon S., Huang C.-C., Patterson E.A., Cann D.P., Alberta E.F., Kwon S., Hackenberger W.S., Cann D.P. The effect of Cr_2O_3 , Nb_2O_5 and ZrO_2 doping on the dielectric properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62, P. 633–636.
14. Xu C., Zhao X., Ren L., Sun J., Yang L., Guo J., Liao R. Enhanced electrical properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics by spark plasma sintering: Role of Zn and Al co-doping. *J. Alloys Comp.* 2019. Vol. 792, P. 1079–1087.
15. Li M., Liu Q., Li C.X. Study of the dielectric responses of Eu-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *J. Alloys Comp.* 2017. Vol. 699, P. 278–282.
16. Xu D., Yue X., Zhang Y., Song J., Chen X., Zhong S., Ma J., Ba L., Zhang L., Du S. Enhanced dielectric properties and electrical responses of cobalt-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. *J. Alloys Comp.* 2019. Vol. 773, P. 853–859.
17. Krohns S., Lu J., Lunkenheimer P., Brizé V., Autret-Lambert C., Gervais M. et al. Correlations of structural, magnetic, and dielectric properties of undoped and doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Eur. Phys. J. B*. 2009. Vol. 72, P. 173–182.
18. Sun L., Zhang R., Wang Z., Cao E., Zhang Y., Ju L. Microstructure, dielectric properties and impedance spectroscopy of Ni doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, P. 55984–55989.
19. Zhang C., Zhang K., Xu H., Song Q., Yang Y., Yu R. et al. Microstructure and electrical properties of sol–gel derived Ni-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Transact. Nonferr. Met. Soc. Chin.* 2012. Vol. 22, P. 127–132.
20. Singh L., Rai U.S., Rai A.K., Mandal K.D. Dielectric behavior of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ electro-ceramic doped with La, Mn and Ni synthesized by modified citrate-gel route. *J. Adv. Ceram.* 2013. Vol. 2, P. 119–127.
21. Wang J., Lu Z., Deng T., Zhong C., Chen Z. Improved dielectric properties in A'-site nickel-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 2017. Vol. 100, P. 4021–4032.
22. Senda S., Rhouma S., Torkani E., Megriche A., Autret C. Effect of nickel substitution on electrical and microstructural properties of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramic. *J. Alloys Comp.* 2017. Vol. 698, P. 152–158.
23. Akselrud L.G., Grin Yu.N., Zavalij P.Yu., et al. CSD-universal program package for single crystal or powder structure data treatment. Thes. Rep. XII Eur. Crystallogr. Meet. 1985, p. 155.
24. Zhuk N.A., Nekipelov S.V., Sivkov V.N., Makeev B.A., Korolev R.I., Belyy V.A., Krzhizhanovskaya M.G., Ignatova M.M. Magnetic susceptibility, XPS and NEXAFS spectroscopy of Ni-doped $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ ceramics. *Mater. Chem. Phys.* 2020. Vol. 252, P. 123–310.
25. Zhuk N.A., Shugurov S.M., Belyy V.A., Makeev B.A., Yermolina M.V., Beznosikov D.S., Koksharova L.A. Thermal stability of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$: Simultaneous thermal analysis and high-temperature mass spectrometric study. *Ceram. Intern.* 2018. Vol. 44, P. 20841–20844.
26. Sekushin N.A., Zhuk N.A., Koksharova L.A., Belyy V.A., Makeev B.A., Beznosikov D.S., Yermolina M.V. Impedance spectroscopy study of the electrical properties of composites of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ -CuO. *Letters on Materials*. 2019. Vol. 9, P. 5–10.
27. Sekushin N.A., Koksharova L.A., Zhuk N.A. Impedance spectroscopy of $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$. *Letters on Materials*. 2020. Vol. 10, P. 72–77.
28. Varshney D., Kumar A. Structural and optical properties of Ni substituted $\text{CaCu}_3\text{Ti}_{4-x}\text{Ni}_x\text{O}_{12}$. *Optic*. 2015. Vol. 126, P. 3437–3441.

29. Moriyama T., Kan A., Ogawa H. Crystal structure and ferroelectric properties of $\text{Ca}(\text{Cu}_{3-x}\text{M}_x)\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (M = Fe and Ni) ceramics. *Mater. Sci. Eng. B.* 2013. Vol. 178, P. 875– 880.
30. Barsoukov E., Macdonald J.R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and application. Wiley – Interscience, 2005. 606 p.
31. Lasia A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. New York: Springer Science+Business Media, 2014. 369 p.